

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-233800

(43)Date of publication of application : 27.08.1999

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 10-029730

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 12.02.1998

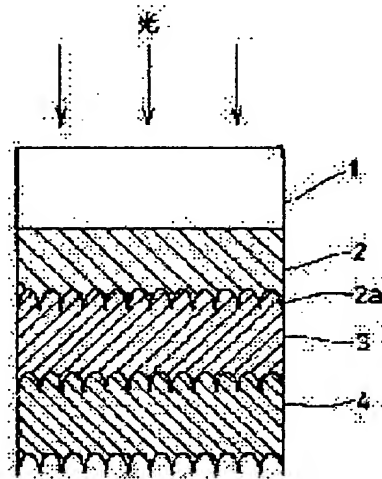
(72)Inventor : ITO SUSUMU
NAKANISHI TAKESHI
KISHIMOTO KATSUSHI
OUCHIDA TAKASHI
TACHIBANA SHINSUKE
SANNOMIYA HITOSHI
TANIGUCHI HIROSHI
NOMOTO KATSUHIKO

(54) SUBSTRATE FOR SOLAR CELL, MANUFACTURE THEREOF AND SEMICONDUCTOR ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a highly versatile solar cell substrate material at low cost by a method wherein there is provided, on the substrate, a transparent conductive film composed of zinc oxide having recesses and projections by etching in an acid or alkali solution on the surface.

SOLUTION: A ZnO film 2 (transparent conductive film) in which Ga atoms of about $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ as impurities are doped is formed on a glass substrate 1, having a film thickness of about 800 nm, and the substrate 1 is dipped in an acetic acid aqueous solution at 25° C and left stand for 210 sec., and the substrate 1 is dipped in flowing water to stop an etching reaction. Then, a film thickness of the ZnO film 2 is decreased to average 400 nm to form a recessed and projected shape 2a. A p-type amorphous silicon carbon film, a buffer layer of an amorphous silicon carbon film, an i-type amorphous silicon film, and an n-type amorphous silicon film 3 are laminated on the obtained substrate 1 to form an indium oxide tin/silver film as a rear electrode 4. Accordingly, short-circuited current density is remarkably enhanced by light diffusion effects by the transparent conductive layer having recesses the projections on the surface, and conversion efficiency of a solar cell is improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

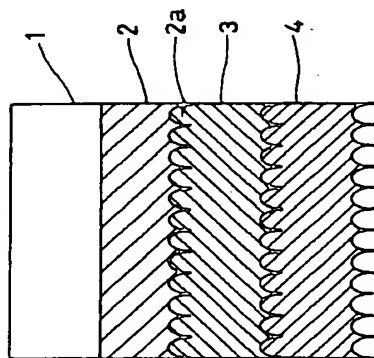
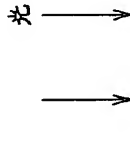
(19) 日本国特許庁 (J.P.) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号
特開平11-233800
(49) 公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51) IntCl. ⁴ H01L 31/04	図別記号 P1 H01L 31/04	F
特許請求 未請求 請求項の図10 OL (全9頁)		
(21) 出願番号 特開平10-29730	(71) 出願人 000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号	(71) 出願人 000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号
(22) 出願日 平成10年(1998) 2月12日	(72) 発明者 伊西 晋 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号	(72) 発明者 伊西 晋 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号
	(72) 発明者 中西 昭 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号	(72) 発明者 中西 昭 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号
	(72) 発明者 岸本 克史 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号	(72) 発明者 岸本 克史 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号
	(74) 代理人 弁理士 野河 信太郎	(74) 代理人 弁理士 野河 信太郎

(54) 【発明の名称】 太陽電池用基板、その製造方法及び半導体素子

(57) 【要約】

【課題】 光伝導効果により高い変換効率を有する太陽電池用基板を提供することを目的とする。
【解決手段】 基板上に、表面に酸又はアルカリ溶液でエッチングによる凹凸を有する透明導電膜を備えてなる太陽電池用基板。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、表面に酸又はアルカリ溶液でエッチングによる凹凸を有する透明導電膜を備えてなる透明導電膜を備えてなる太陽電池用基板。
【請求項2】 凹凸が、0.1～1.2μmの高さを有し、0.1～10μmのピッチを有する請求項1記載の太陽電池用基板。

【請求項3】 導電膜が、Ga_xAs_{1-x}を不純物として含有するZnO膜である請求項1又は2記載の太陽電池用基板。

【請求項4】 導電膜が、結晶状態の異なる2層以上の膜層膜である請求項1～3のいずれか1つに記載の太陽電池用基板。

【請求項5】 導電膜が、基板上に凹凸を有する透明導電膜を備えてなる請求項4記載の太陽電池用基板。

【請求項6】 基板上に酸化物を有する透明導電膜を形成し、該透明導電膜を酸又はアルカリ溶液でエッチングすることにより表面に凹凸を形成することを特徴とする請求項1～5のいずれか1つに記載の太陽電池用基板の製造方法。

【請求項7】 酸溶液が、硫酸、硝酸、フッ酸、酢酸、塩酸の1種又は2種以上の混合物である請求項6記載の太陽電池用基板の製造方法。

【請求項8】 アルカリ溶液が水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化カルシウム1種又は2種以上の混合物である請求項6記載の太陽電池用基板の製造方法。

【請求項9】 基板上に透明導電膜を形成した後、かつエッチングする前にアニールする請求項6記載の太陽電池用基板の製造方法。

【請求項10】 請求項1～5のいずれか1つに記載の太陽電池用基板上にアモルファスシリコン又はアモルファスシリコン合金のp層、i層及びn層が形成され、さらに該n層上に導電膜が積層されてなる半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は太陽電池用基板、その製造方法及び半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、太陽電池の効率を上げるため、光伝導に短絡光電流密度を高める検討がなされている。これに使用される材料として、主に、SnO₂デコクチャードガラス基板が用いられており、このようなガラス基板は、通常、ガラス基板上に希土CVD法によりSnO₂膜を形成することにより得られる。

【0003】 しかし、この方法ではプロセス的には簡便な方法であるが、膜厚分布による欠陥が発生しやすいという問題がある。また、製造コストが高く、生産性に欠け

るため、太陽電池用の基板として使用して太陽電池を量産するのには適していない。本発明は上記課題に鑑み、なされたものであり、低コストで実用性に富む太陽電池用の基板として好適に使用することができる材料を提供することを目指す。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、基板上に、表面に酸又はアルカリ溶液でエッチングによる凹凸を有する透明導電膜を備えてなる太陽電池用基板が提供される。また、基板上に酸化物を有する透明導電膜を形成し、該透明導電膜を酸又はアルカリ溶液でエッチングすることにより表面に凹凸を形成する上記太陽電池用基板の製造方法が提供される。

【0005】 さらに、本発明によれば、上記太陽電池用基板上にアモルファスシリコン又はアモルファスシリコン合金のp層、i層及びn層が形成され、さらに該n層上に導電膜が積層されてなる半導体素子が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の太陽電池用基板に使用される基板としては、通常、基板として使用されるものであれば特に限定されるものではなく、ガラス基板、ステンレスあるいはアルミニウム等の金属基板、ポリイミド、ポリビニル等の200℃程度の温度に耐えられるものからなる樹脂基板は、金属基板上に200℃以上の温度に耐えられる樹脂が塗布された基板、樹脂基板に金属層が形成された基板等、種々のものが挙げられる。なお、この基板は、基板の厚さは特に限定されるものではないが、適当な強度や重量を有するように、例えば0.1～3.0mm程度であることが好ましい。

【0007】 基板上に備えられた透明導電膜からなる透明導電膜は、通常導電膜として使用される透明な導電膜であり、化学式ZnO_x (0.8 ≤ x ≤ 1) で表される。透明な導電膜としては、他にSnO₂、ITO等が挙げられるが、広く一般に行われているアモルファスCVD法による半導体素子層の形成では、還元性の水素プラズマ気体になされるために、導電膜が面プラズマ性を有することが重要である。よって、面プラズマ性という観点から、特にZnO_x が好ましい。この導電膜は、公知の方法、例えばスパッタリング法、CVD法、電子ビーム蒸着法等により形成することができ、なかでもスパッタリング法が好ましい。膜厚は特に限定されるものではないが、例えば、0.1～2μm程度が挙げられる。

【0008】 この透明導電膜の表面には、凹凸が形成されている。凹凸は、可視光領域の光の波長程度、0.1～1.2μm程度の高さを有していることが好ましく、より好ましくは、0.1～1.0μm程度、さらに好ましくは、可視光領域の光の波長の半分程度、0.1～

(5)

表面透明電極	短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	曲線因子	変換効率 (%)
実施例2 ZnO・亜鉛酸亜鉛 成膜層	16.8 15.8	0.87 0.89	0.71 0.72	19.4 9.9

【0028】実施例2の薄膜太陽電池では、短絡電流が12.0mA/cm²から16.8mA/cm²に上昇しており、40%程度改善していることがわかる。また、変換効率が7.4%から10.4%になり、透明電極の酸エッチングによる基板凹凸によって、酸媒に薄膜太陽電池の特性が向上することが確認された。特に、短絡電流が増加することによる改善が大きいことがわかる。さらに、従来例と比較した場合にも、特性においてそれを上回る結果が得られた。短絡電流の増加分が、曲線因子の低下分を補い、全体としては従来例による薄膜太陽電池に比較して良好な特性を有することがわかる。

【0029】実施例3～7

実施例1と同様のガラス基板を使用し、このガラス基板上に透光性絶縁性基板として厚さ1～4mm程度のガラス基板を使用し、このガラス基板上に不純物としてGa原子を2×10²¹cm⁻³程度ドーブしたZnO膜をマグ

【0031】
【表4】

	エッチング 時間 (秒)	シート 抵抗 (Ω)	ヘイズ 率 (%)	短絡電流 (mA/cm ²)	変換効率 (%)
比較例1	なし	6	0	12.4	7.3
実施例3	30	7	0	13.4	8.2
実施例4	60	8	2	14.5	8.9
実施例5	90	9	6	15.2	9.1
実施例6	120	10	12	15.9	9.15
実施例7	240	12	18	16.7	10.0
従来例	—	19	19	16.8	9.9
		18	15	15.8	9.9

【0032】得られたZnO膜の表面を走査電子顕微鏡で詳細に観察すると、表面に直径200nm～800nmの円形の穴が無数に存在して、凹凸形状が形成されていることが確認された。このようにして得られた基板上に、実施例1と同様の方法で、同様の水素化非晶質シリコン膜を成膜した。

【0033】続いて、実施例1と同様の方法で、同様の表面電極を形成し、薄膜太陽電池を作製した。得られた薄膜太陽電池をAM1.5 (標準太陽光スペクトル)の下で電流-電圧特性を測定して、太陽電池としての特性を評価した。その結果を表4に示す。

【0034】エッチング時間を長くすることで、ヘイズ率は最大19%まで、短絡電流は16.8mA/cm²まで増加することがわかった。また、ヘイズ率が18%になったところで、変換効率が10.0%で最大値となり、その後、若干ではあるが低下し始めた。これは短絡

電流以外の開放電圧、曲線因子が低下したためで、プラズマCVD法による水素化非晶質シリコン膜の成膜条件を最適化することによりさらなる特性向上を期待することができるとともに、従来例と比較した場合にも、広い範囲のエッチング条件で良好な特性を有することがわかる。

【0035】実施例8～9

実施例1と同様のガラス基板を使用し、このガラス基板上に不純物としてGa原子を2×10²¹cm⁻³程度ドーブしたZnO膜2をマグネシウムシリコン膜を成膜した。この膜の成膜条件を表5に示す。

【0036】成膜された各膜の可視光領域での透光性は80%以上であり、シート抵抗は表5のとおりであった。

【0037】
【表5】

【表5】

(6)

	基板温度 (℃)	A r 圧力 (mTorr)	電力密度 (W/cm ²)	初期膜厚 (nm)	シート 抵抗 (Ω)
実施例2	300	3	2.5	500	9
実施例8	300	20	1.0	400	5
実施例9	150	6	2.5	800	6

【0038】次いで、25℃に流通を保持した0.5皿重%の塩酸に得られた基板を浸した後、塩酸水溶液を静置した。その後、基板を流水に浸し、エッチング反応を停止させる。得られた基板のシート抵抗及び透光率600nmの光に対するヘイズ率を測定した。その結果を表6に示す。

【0039】この際、ZnO膜の表面を走査電子顕微鏡で詳細に観察すると、実施例の膜表面には直径300nm～400nmの円形の穴が無数に存在し、凹凸形状が形成されていることが確認された。このようにして得ら

【表6】

	エッチング 時間 (秒)	シート 抵抗 (Ω)	ヘイズ 率 (%)	短絡電流 (mA/cm ²)	変換効率 (%)
実施例2	30	28	18	16.7	10.4
実施例8	10	7	24	16.9	9.5
実施例9	5	9	12	15.7	9.4

【0042】表6の結果からは、ZnO膜の広範囲な成膜条件において、ZnO膜の酸によるエッチングによって基板表面に凹凸が形成され、これに起因する光閉じ込み効果によって短絡電流を増大させ、薄膜太陽電池の特性改善に効果があることを示している。

【0043】実施例10

実施例1と同様のガラス基板を使用し、このガラス基板上に不純物としてGa原子を2×10²¹cm⁻³程度ドーブしたZnO膜をマグネシウムシリコン膜を成膜した。この膜の成膜条件を表7に示す。

【0044】次いで、25℃に流通を保持したアルカリ性の水溶液に得られた基板を480秒間浸した後、静置した。その後、基板を流水に浸し、エッチング反応を停止させる。なお、ここで使用したアルカリ性の溶液は、

【表7】

	表面透明電極	短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	曲線因子	変換効率 (%)
実施例10	ZnO・TiH ₂ O ₂	16.0	0.86	0.69	9.5
実施例11	ZnO・水素	12.1	0.86	0.70	7.3

【0045】このようにして得られた基板上に、実施例1と同様の方法で、同様の水素化非晶質シリコン膜を成膜した。続いて、実施例1と同様の方法で、同様の表面電極を形成し、薄膜太陽電池を作製した。得られた薄膜太陽電池をAM1.5 (標準太陽光スペクトル)の下で電流-電圧特性を測定して、太陽電池としての特性を評価した。その結果を表7に示す。

【0046】

【表7】

	表面透明電極	短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	曲線因子	変換効率 (%)
実施例10	ZnO・TiH ₂ O ₂	16.0	0.86	0.69	9.5
実施例11	ZnO・水素	12.1	0.86	0.70	7.3

太陽電池の特性が向上することが確認された。特に、短絡電流が増加することによる改善が大きいことがわかる。

【0048】実施例11

実施例1と同様のガラス基板上に、スパッタリング法に

(7)

より、Gaを $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 程度の濃度で含有するZnO膜を二層膜形成した。ガラス基板に近い第一層ZnO膜12aは基板温度 150°C 、Ar圧6mTorr、パワー7.25kWで膜厚3000Å成膜した。第二層ZnO膜12bは基板温度 300°C 、Ar圧20mTorr、パワー7.25kW条件下で3000Å成膜した。

【0049】成膜後、第一層ZnO膜12b、第二層ZnO膜12aのX線回折測定を行った。その結果を図2及び図3に示す。図2及び図3に示したように第一層ZnO膜12bは(002)ピークのみでC軸配向性が強

	ヘイズ (%)	シート抵抗 (Ω/\square)	短絡電流密度 (mA/cm^2)	開放電圧 (V/cell)	曲線因子 (pp)	変換効率 (%)
実施例1	14.3	4.9	16.5	0.88	0.70	10.2
実施例2	13.5	7.2	16.5	0.88	0.70	10.2
実施例3	5.5	7.2	16.5	0.87	0.69	9.2
比較例4	0	10.2	16.9	0.88	0.71	7.4
比較例5	14.3	10.2	16.9	0.88	0.70	9.8

【0052】このようにして得られた基板上に、実施例1と同様の方法で、同様の水素化非晶シリコン膜を成膜した。続いて、実施例1と同様の方法により、同様の表面電極を形成し、薄膜太陽電池を作製した。得られた薄膜太陽電池に、ソーラーシミュレータによりAM1.5 (標準太陽光スペクトル、 $100 \text{mW}/\text{cm}^2$) の疑似太陽光を照射し、短絡電流密度 J_{sc} 、開放電圧 V_{oc} 、曲線因子FF、変換効率 η の測定を行った。得られた結果を表8に示す。

【0053】実施例12 エッチング液として0.5重量%塩酸を使用した。それ以外は実施例11と同様の方法で薄膜太陽電池を作製し、同様に評価した。得られた結果を表8に示す。

【0054】実施例13 エッチング液として3重量%NaOHを使用した。それ以外は実施例11と同様の方法で薄膜太陽電池を作製し、同様に評価した。得られた結果を表8に示す。

【0055】比較例3 基板上にZnOを形成後、エッチングを行わなかった。それ以外は実施例1と同様の方法で薄膜太陽電池を作製

	ヘイズ (%)	シート抵抗 (Ω/\square)	短絡電流密度 (mA/cm^2)	開放電圧 (V/cell)	曲線因子 (pp)	変換効率 (%)
実施例14	14.3	5.8	17.4	0.88	0.73	11.6
実施例15	14.3	5.8	17.4	0.88	0.73	11.6
実施例16	14.7	6.9	17.5	0.88	0.73	11.7
比較例5	14.3	6.9	16.8	0.87	0.69	10.8
比較例6	14.3	10.2	16.9	0.88	0.70	9.8

【0060】このようにして得られた基板上に、実施例11と同様の方法で、同様のp型、i層及びn層からなる水素化非晶シリコン膜を成膜した。続いて、実施例1と同様の方法で、同様の表面電極を形成し、薄膜太陽電池を作製した。得られた薄膜太陽電池に、ソーラーシミュレータによりAM1.5 (標準太陽光スペクトル、 $100 \text{mW}/\text{cm}^2$) の疑似太陽光を照射し、短絡

(8)

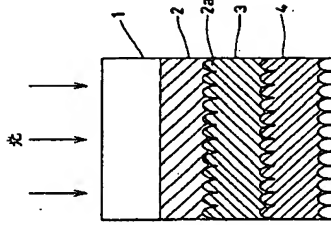
【0062】実施例16 エッチング液として0.1重量%塩酸を使用し、エッチング時間を50秒とした。それ以外は実施例14と同様の方法で薄膜太陽電池を作製し、同様に評価した。得られた結果を表9に示す。

【0063】比較例5 基板上にZnOを形成後、アニールを行わなかった。それ以外は実施例14と同様の方法で薄膜太陽電池を作製し、同様に評価した。得られた結果を表9に示す。また、得られた膜のX線回折測定を行った。その結果を図5に示す。

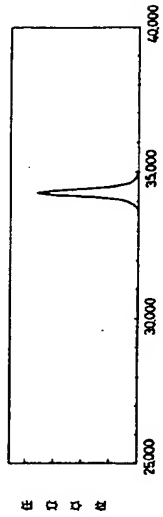
【0064】比較例6 SnO₂アクリルチャーター付ガラスを基板として、この上に実施例14と同様の方法で薄膜太陽電池を作製し、同様に評価した。得られた結果を表9に示す。

【0065】【発明の効果】本発明によれば、基板表面に、表面に凹凸を有する透明導電膜を形成するため、光散乱効果による短絡電流密度を飛躍的に向上させることができ、ひいては、太陽電池の変換効率を向上させることができる。特に、表面の凹凸が、0.1~1.2 μm の高さを有し、0.1~10 μm のピッチを有する場合、透明導電膜が、Ga又はAlを不純物として含有するZnO膜である場合、なかでもこの透明導電膜が、結晶状態の異なる2層以上の積層膜である場合、この透明導電膜が、基板に近い層から近い層にかけてO軸配向性が高くなる場合には、さらに太陽電池の変換効率を飛躍的に向上させることができる。

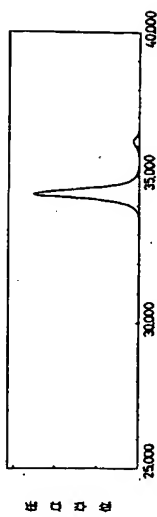
【図1】



【図2】



【図3】



【0066】また、本発明の半導体素子によれば、上記本発明の太陽電池用基板上にアモルファスシリコン又はアモルファスシリコン合金のp型、i層及びn層が形成され、さらに該n層上に導電膜が形成されたため、ことに太陽電池の変換効率が向上した、良好な特性を有するとともに、信頼性の高い素子を、簡便な製造方法、ひいては低い製造コストで実現できることとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の太陽電池用基板を使用して作製された太陽電池の構造を示す概略断面図である。

【図2】本発明の太陽電池用基板における第一層目の透明導電膜のX線回折パターンを示した図である。

【図3】本発明の太陽電池用基板における第二層目の透明導電膜のX線回折パターンを示した図である。

【図4】本発明における2層構造の透明導電膜を備える太陽電池用基板の模式断面図である。

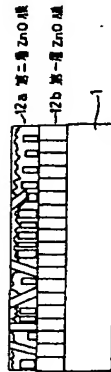
【図5】本発明の太陽電池用基板をアニールした場合としない場合における透明導電膜のX線回折パターンを示した図である。

【符号の説明】

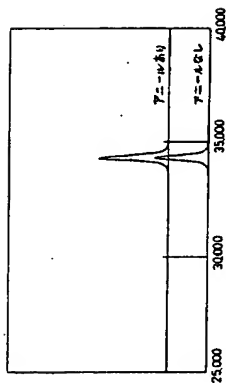
- 1 基板
- 2 ZnO膜 (透明導電膜)
- 2a 凹凸形状
- 3 アモルファスシリコン層
- 4 背面電極
- 12a 第二層ZnO膜
- 12b 第一層ZnO膜

(9)

【図4】



【図5】



フロントページの続き

- | | |
|---------------------|---------------------|
| (72)発明者 大内田 敬 | (72)発明者 三宮 仁 |
| 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 | 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 |
| ヤープ株式会社内 | ヤープ株式会社内 |
| (72)発明者 立花 伸介 | (72)発明者 谷口 浩 |
| 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 | 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 |
| ヤープ株式会社内 | ヤープ株式会社内 |
| | (72)発明者 野元 克彦 |
| | 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 |
| | ヤープ株式会社内 |